

13. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   9 月   1 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 0 8 3 9 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 0 8 3 9 1 ]

出   願   人            日 本 ゼ オ ン 株 式 会 社  
Applicant(s):

REC'D 04 NOV 2004

WIPO

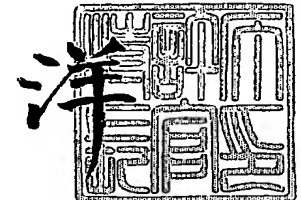
PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 9 4 8 4 9

【書類名】 特許願  
【整理番号】 NA-1940-JP  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 9/00  
C08C 19/25  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号日本ゼオン株式会社内  
【氏名】 唐渡 毅  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号日本ゼオン株式会社内  
【氏名】 中村 昌生  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号日本ゼオン株式会社内  
【氏名】 遠藤 孝一  
【特許出願人】  
【識別番号】 000229117  
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100070792  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 内田 幸男  
【電話番号】 03-5442-0186  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 018131  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0003761

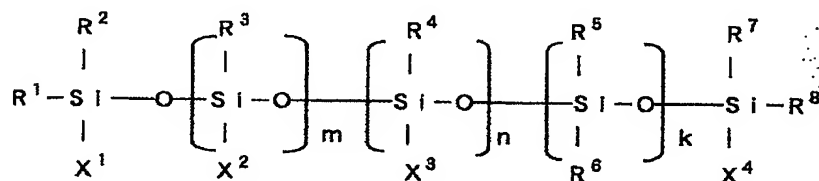
## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

少なくとも 3 以上の共役ジエン系重合体鎖が下記一般式 (1)、(2)、(3) で表されるポリオルガノシロキサン of の少なくとも一種を介して結合された構造を有している重量平均分子量が 1,000 ~ 3,000,000 の共役ジエン系ゴム (A) 5 ~ 95 重量%、および、分子内に >C=O 基、>C=S 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシ基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物と反応した重量平均分子量が 1,000 ~ 3,000,000 の共役ジエン系ゴム (B) 95 ~ 5 重量% を含んでなる共役ジエン系ゴム組成物。

一般式 (1) :

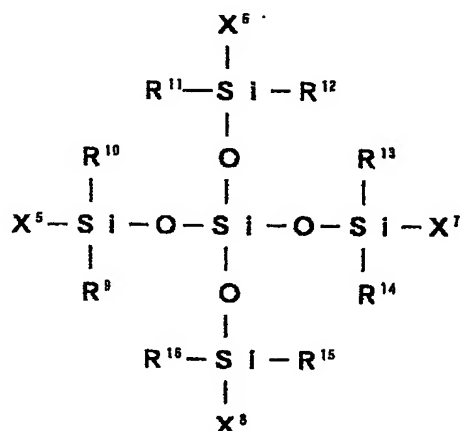
## 【化 1】



(上式において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 $\text{X}^1$  および  $\text{X}^4$  は、(i) その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合であるか、または、(ii) 炭素数 1 ~ 6 のアルキル基もしくは炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり、 $\text{X}^1$  および  $\text{X}^4$  は互いに同一であっても相違してもよい。 $\text{X}^2$  は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が、該官能基から導かれる基もしくは単結合である。 $\text{X}^3$  は、2 ~ 20 のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 $\text{X}^3$  の一部は 2 ~ 20 のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基から導かれる基であってもよい。 $m$  は 3 ~ 200 の整数、 $n$  は 0 ~ 200 の整数、 $k$  は 0 ~ 200 の整数である。)

一般式 (2) :

## 【化 2】

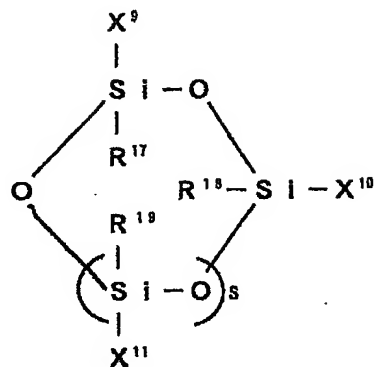


(式中、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{16}$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 $\text{X}^5 \sim \text{X}^8$  は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれ

る基または単結合である。)

一般式 (3) :

【化 3】



(式中、 $R^{17} \sim R^{19}$ は、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 $X^9 \sim X^{11}$ は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合である。 $s$ は1～18の整数である。)

【請求項 2】

さらに、シリカおよびカーボンブラックの中から選ばれる少なくとも一種の充填剤を、共役ジエン系ゴム組成物中の共役ジエン系ゴム合計量100重量部にに基づき、5～150重量部含有する請求項1に記載の共役ジエン系ゴム組成物。

【請求項 3】

さらに、ガラス転移温度が $-120^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、かつ、重量平均分子量が1,000～3,000,000である重合体を、共役ジエン系ゴム組成物中の共役ジエン系ゴム合計量100重量部にに基づき、900重量部以下含有する請求項1または2に記載の共役ジエン系ゴム組成物。

【請求項 4】

不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、重合に使用した有機活性金属1モル当たり、0.001モルを超え、0.1モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を有する一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリオルガノシロキサン〔ただし、一般式(1)において、 $X^1$ および $X^4$ は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であるか、または、炭素数1～6のアルキル基もしくは炭素数6～12のアリール基であり、 $X^2$ は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であり、 $X^3$ は、2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。一般式(2)において、 $X^5 \sim X^8$ は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。一般式(3)において、 $X^9 \sim X^{11}$ は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。〕の少なくとも一種を反応させた重量平均分子量が1,000～3,000,000の共役ジエン系ゴム(A)の重合体溶液と、分子内に $>\text{C}=\text{O}$ 基、 $>\text{C}=\text{S}$ 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシ基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物と反応した重量平均分子量が1,000～3,000,000の共役ジエン系ゴム(B)の重合体溶液とを混合し、次いで凝固、乾燥することを特徴とする請求項1に記載の共役ジエン系ゴム組成物の製造方法。

【請求項 5】

不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖の5～95重量%に、分子内に $>C=O$ 基、 $>C=S$ 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシ基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を反応せしめ、次いで、残部の活性共役ジエン系重合体鎖の10～100重量%に、残部の有機活性金属1モル当たり、0.001モルを超え、0.1モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を有する一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリオルガノシロキサン[ただし、一般式(1)において、 $X^1$  および  $X^4$  は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であるか、または、炭素数1～6のアルキル基もしくは炭素数6～12のアリール基であり、 $X^2$  は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であり、 $X^3$  は、2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。一般式(2)において、 $X^5 \sim X^8$  は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。一般式(3)において、 $X^9 \sim X^{11}$  は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。]の少なくとも一種を反応させることを特徴とする請求項1に記載の共役ジエン系ゴム組成物の製造方法。

【請求項6】

共役ジエン系ゴム(A) 100重量部あたりシリカを0～150重量部充填したゴム組成物と、共役ジエン系ゴム(B) 100重量部あたりカーボンブラックを0～150重量部充填したゴム組成物とを混合することを特徴とする請求項2に記載の共役ジエン系ゴム組成物の製造方法。

【請求項7】

請求項1～3のいずれかに記載の共役ジエン系ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】共役ジエン系ゴム組成物、その製造方法およびゴム架橋物

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、共役ジエン系ゴム組成物、その製造方法およびゴム架橋物に関する。さらに詳しくは、シリカを配合したときに加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られ、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れた架橋物を与え得る共役ジエン系ゴム組成物、およびその製造方法、ならびにそれを架橋してなるゴム架橋物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、環境問題や資源問題から、自動車用のタイヤにも低燃費性が強く求められており、さらに安全性の面からはすぐれたウェットグリップ性、耐久性の面からはすぐれた耐摩耗性が求められている。

シリカを配合したゴム組成物は、通常使用されるカーボンブラックを配合したゴム組成物に比べ低発熱性に優れるので、これを用いることにより低燃費のタイヤが製造できる。

## 【0003】

しかし、通常使用されるゴムにシリカを配合しても、シリカとの親和性に劣るため、得られる未架橋ゴム組成物は加工性が劣り、低発熱性や耐摩耗性が不十分となるので、シランカップリング剤を併用することが多い。しかしながら、シランカップリング剤を併用しても、カーボンブラック配合ゴム組成物に比べ、耐摩耗性が不十分である場合があり、さらに、シランカップリング剤は高価であり、配合量が多いとコストが高くなる問題がある。

そこで、ゴム重合体を変性して、シリカとの親和性を向上させる検討がされている。

## 【0004】

例えば、ジエン系ゴム重合体を有機リチウム化合物でリチウム化した後、ケイ素含有化合物を反応させて得られたゴム状重合体のシリカ配合ゴム組成物が提案され（特許文献1参照）、また、シラノール基を含有するジエン系重合体と表面にシリカが固定されている特殊なカーボンブラックとからなるゴム組成物が提案されている（特許文献2参照）。

上記のようなゴム組成物は、低発熱性は改善されるものの、未架橋のシリカ配合ゴム組成物は加工性に劣り、また、その架橋物はウェットグリップ性と耐摩耗性のバランスに劣る場合があった。

## 【0005】

さらに、アルカリ金属重合開始剤を用い、重合して得られるアルカリ金属活性末端を有するジエン系重合体に特定の官能基を有するポリオルガノシロキサンを、アルカリ金属重合開始剤1モルに対して、該ポリオルガノシロキサンが0.1～2モルの量で、反応させて得られるポリオルガノシロキサン変性ジエン系重合体のシリカ配合ゴム組成物が提案されている（特許文献3参照）。

さらに、アルカリ金属重合開始剤を用い、重合して得られるアルカリ金属活性末端を有するジエン系重合体に多面体構造を有するシルセスキオキサン化合物を、アルカリ金属重合開始剤1モルに対して、該シルセスキオキサン化合物が0.1～1.5モルの量で反応させて得られるシルセスキオキサン変性ジエン系重合体を含有するゴム組成物が提案されている（特許文献4参照）。

## 【0006】

しかしながら、上記のようなポリオルガノシロキサン変性ジエン系重合体およびシルセスキオキサン変性ジエン系重合体は、低発熱性とウェットグリップ性のバランスに優れているものの、未架橋のシリカ配合ゴム組成物は加工性に劣り、また、その架橋物は耐摩耗性に劣る場合があった。

さらに、帯電防止性、耐摩耗性、タイヤとしての操縦安定性などを付与するためにカーボンブラックを充填して用いる場合、低発熱性とウェットグリップ性のバランスが期待するほど向上しないという問題があった。

## 【0007】

【特許文献1】特開平10-7702号公報

【特許文献2】特開平10-316800号公報

【特許文献3】特開平9-110904号公報

【特許文献4】特開2002-80534号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

以上の事情に鑑み、本発明の目的は、シリカを配合したときに加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られ、低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度に優れた架橋物を与え得る共役ジエン系ゴム組成物、およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意努力した結果、少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している分岐状共役ジエン系ゴムと、分子内に特定の官能基を有する化合物を反応せしめた共役ジエン系ゴムとを特定量含む共役ジエン系ゴム組成物にシリカを配合すると、加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られ、その架橋物は低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度に優れたことを見出し、この知見に基づき、本発明を完成するに至った。

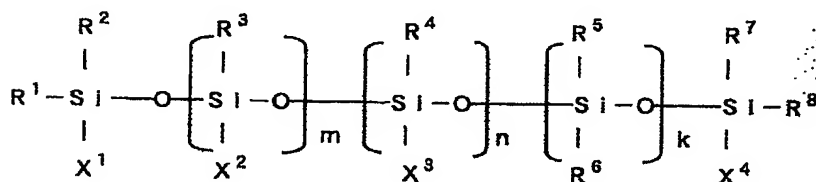
【0010】

かくして、本発明によれば、少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖が前記一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリオルガノシロキサンの少なくとも一種を介して結合された構造を有している重量平均分子量が1,000~3,000,000の共役ジエン系ゴム(A)5~95重量%、および、分子内に>C=O基、>C=S基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシ基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物と反応した重量平均分子量が1,000~3,000,000の共役ジエン系ゴム(B)95~5重量%を含んでなる共役ジエン系ゴム組成物が提供される。

一般式(1)：

【0011】

【化4】



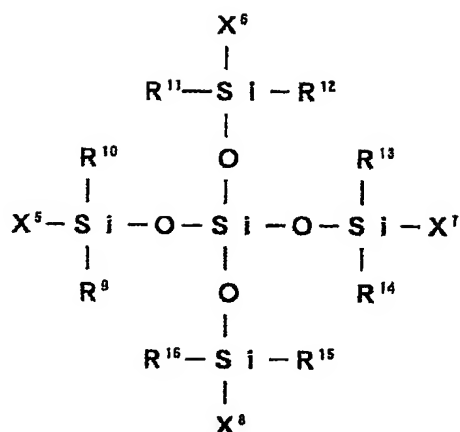
【0012】

(一般式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 $\text{X}^1$ および $\text{X}^4$ は、(i)その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合であるか、または、(ii)炭素数1~6のアルキル基もしくは炭素数6~12のアリール基であり、 $\text{X}^1$ および $\text{X}^4$ は互いに同一であっても相違してもよい。 $\text{X}^2$ は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が、該官能基から導かれる基もしくは単結合である。 $\text{X}^3$ は、2~20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 $\text{X}^3$ の一部は2~20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基から導かれる基であってもよい。 $m$ は3~200の整数、 $n$ は0~200の整数、 $k$ は0~200の整数である。)

一般式(2):

【0013】

【化5】



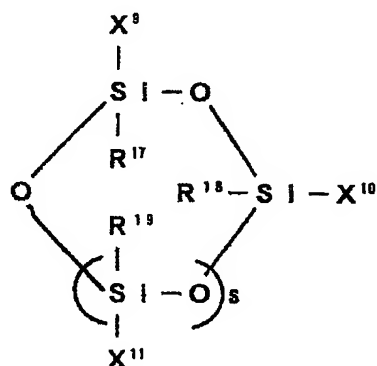
【0014】

(一般式(2)において、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{16}$ は、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 $\text{X}^5 \sim \text{X}^8$ は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合である。)

一般式(3):

【0015】

【化6】



【0016】

(一般式(3)において、 $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{19}$ は、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 $\text{X}^9 \sim \text{X}^{11}$ は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合である。 $s$ は1～18の整数である。)

(以下、一般式(1)、(2)および(3)において、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^{11}$ が、上記のように定義されるポリオルガノシロキサンを「反応後のポリオルガノシロキサン」ということがある)

【0017】

さらに、本発明によれば、上記共役ジエン系ゴム組成物の製造方法、すなわち、下記(

出証特2004-3094849

I) および (II) の製造方法が提供される。

製造方法 (I) : 不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、重合に使用した有機活性金属 1 モル当たり、0.001 モルを超え、0.1 モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を有する前記一般式 (1)、(2)、(3) で表されるポリオルガノシロキサン<sup>1</sup>の少なくとも一種を反応させた重量平均分子量が 1,000~3,000,000 の共役ジエン系ゴム (A) の重合体溶液と、分子内に  $>C=O$  基、 $>C=S$  基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシ基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物と反応した重量平均分子量が 1,000~3,000,000 の共役ジエン系ゴム (B) の重合体溶液とを混合し、次いで凝固、乾燥することを特徴とする上記共役ジエン系ゴム組成物の製造方法。

#### 【0018】

ただし、一般式 (1) において、 $X^1$  および  $X^4$  は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であるか、または、炭素数 1~6 のアルキル基もしくは炭素数 6~12 のアリール基であり、 $X^2$  は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であり、 $X^3$  は、2~20 のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。一般式 (2) において、 $X^5 \sim X^8$  は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。一般式 (3) において、 $X^9 \sim X^{11}$  は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。(以下、一般式 (1)、(2) および (3) において、 $X^1 \sim X^{11}$  が、このように定義されるポリオルガノシロキサンを「反応前のポリオルガノシロキサン」ということがある)

#### 【0019】

製造方法 (II) : 不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖の 5~95% に、分子内に  $>C=O$  基、 $>C=S$  基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシ基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を反応せしめ、次いで、残部の活性共役ジエン系重合体鎖の 10~100% に、残部の有機活性金属 1 モル当たり、0.001 モルを超え、0.1 モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を有する前記一般式 (1)、(2)、(3) で表されるポリオルガノシロキサン (反応前のポリオルガノシロキサン) の少なくとも一種を反応させることを特徴とする上記共役ジエン系ゴム組成物の製造方法。

#### 【0020】

さらに、本発明によれば、前記共役ジエン系ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物が提供される。

#### 【発明の効果】

#### 【0021】

少なくとも 3 以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している分岐状共役ジエン系ゴムと、分子内に特定の官能基を導入せしめた共役ジエン系ゴムとを含む本発明の共役ジエン系ゴム組成物は、シリカを配合したときに優れた加工性を示し、そのゴム架橋物は低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度に優れる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0022】

以下、本発明について詳細に説明する。

#### 共役ジエン系ゴム (A)

本発明の共役ジエン系ゴム組成物に含まれる共役ジエン系ゴム (A) は、少なくとも 3 以上の共役ジエン系重合体鎖が前記一般式 (1)、(2)、(3) で表されるポリオルガノシロキサン (反応後のポリオルガノシロキサン) の少なくとも一種を介して結合された

構造を有している重量平均分子量が1,000~3,000,000の共役ジエン系ゴムである。

#### 【0023】

共役ジエン系ゴムを構成する重合体鎖は、共役ジエン単量体の単独重合体鎖または共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体鎖であることが好ましく、共役ジエン単量体単位50~100重量%および芳香族ビニル単量体単位50~0重量%からなるものがより好ましい。

強度特性に優れる点で、前記の共役ジエン系重合体鎖は共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体鎖であることが特に好ましく、その組成は、共役ジエン単量体単位50~95重量%、好ましくは55~90重量%、より好ましくは60~85重量%および芳香族ビニル単量体単位50~5重量%、好ましくは45~10重量%、より好ましくは40~15重量%の範囲である。

#### 【0024】

共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位の結合様式は、例えば、ブロック状、テーパー状、ランダム状など種々の結合様式とすることができる。

結合様式がテーパー状、ランダム状の共役ジエン系ゴムを用いる場合、共役ジエン単量体と共重合した芳香族ビニル単量体の連鎖分布については特に制限はされないが、芳香族ビニル単量体の全連鎖中における芳香族ビニル単量体の単連鎖が、好ましくは40~100重量%、より好ましくは60~90重量%であると、低発熱性に優れる架橋物が得られる。また、芳香族ビニル単量体単位が8個以上連なっている長連鎖の含有量は、好ましくは10重量%以下、より好ましくは3重量%以下である。

#### 【0025】

共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量は、特に限定されず、通常、10~95重量%、好ましくは20~80重量%、より好ましくは30~70重量%、特に好ましくは35~65重量%である。ビニル結合含有量を比較的高くすると、より低発熱性とウェットグリップ性のバランスに優れる架橋物が得られる。また、ビニル結合量を比較的中位にすると、ウェットグリップ性と耐摩耗性のバランスに優れる架橋物が得られる。

#### 【0026】

共役ジエン系ゴム(A)のガラス転移温度は、特に限定されず、通常、-120~20℃、好ましくは-100~-10℃、より好ましくは、-90~-20℃である。ガラス転移温度を比較的高くすると、低発熱性、引張強度及びウェットグリップ性に優れる架橋物が得られる。また、ガラス転移温度を比較的低くすると、低発熱性、引張強度及び耐摩耗性に優れる架橋物が得られる。

#### 【0027】

共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどが挙げられる。これらの中でも、1,3-ブタジエンおよび2-メチル-1,3-ブタジエンが好ましく、1,3-ブタジエンが特に好ましい。これらは、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレン、4-tert-ブトキシスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン、ジメチルアミノエチルスチレンなどが挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。これらは、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0028】

前記の共役ジエン系重合体鎖は、本発明の効果を本質的に損なわない範囲で、共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位以外の、その他の単量体単位を含んでいてもよい。

その他の単量体としては、例えば、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(

メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体; エチレン、プロピレン、イソブチレン、ビニルシクロヘキサンなどのオレフィン単量体; 1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエンなどの非共役ジエン単量体; などが挙げられる。これらの単量体単位量は、10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましい。

#### 【0029】

共役ジエン系ゴム (A) は、少なくとも3以上の上記共役ジエン系重合体鎖が前記一般式 (1)、(2)、(3) で表される反応後のポリオルガノシロキサン少なくとも一種を介して結合された構造を有している。

一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^8$  は、炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 $X^1$  および  $X^4$  は、(i) その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合であるか、または、(ii) 炭素数1~6のアルキル基もしくは炭素数6~12のアリール基であり、 $X^1$  および  $X^4$  は同一であっても相違してもよい。 $X^2$  は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が、該官能基から導かれる基または単結合である。 $X^3$  は、2~20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 $X^3$  の一部は2~20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基から導かれる基であってもよい。 $m$  は3~200の整数、 $n$  は0~200の整数、 $k$  は0~200の整数である。

#### 【0030】

$R^1 \sim R^8$ 、 $X^1$  および  $X^4$  を構成する炭素数1~6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数6~12のアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基などが挙げられる。これらのアルキル基およびアリール基の中では、メチル基が特に好ましい。

$X^1$ 、 $X^2$  および  $X^4$  を構成する活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基としては、炭素数1~5のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4~12の基が好ましい。

$X^1$ 、 $X^2$  および  $X^4$  において、「該官能基 (活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基) から導かれる基」とは、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、該官能基を有するポリオルガノシロキサンを反応させた際に、それぞれ、重合体鎖末端に活性金属を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサン中の該官能基とが反応して、共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンの結合が生成した後の、これらの官能基の残基をいう。

#### 【0031】

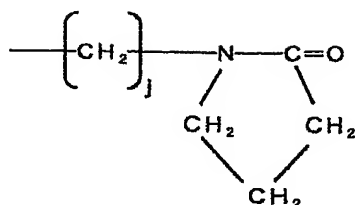
炭素数1~5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。なかでも、メトキシ基が好ましい。

2-ピロリドニル基を有する炭化水素基としては、下記一般式 (4) で表される基が好ましく挙げられる。

一般式 (4) :

#### 【0032】

## 【化7】



式中、j は2～10の整数である。特にj が2であるものが好ましい。

## 【0033】

エポキシ基を有する炭素数4～12の基は、下記一般式(5)で表される。

一般式(5)：



式中、Zは炭素数1～10のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、Yはメチレン基、硫黄原子または酸素原子であり、Eはエポキシ基を有する炭素数2～10の炭化水素基である。これらの中でも、Yが酸素原子であるものが好ましく、Yが酸素原子、かつ、Eがグリシジル基であるものがより好ましく、Zが炭素数3のアルキレン基、Yが酸素原子、かつ、Eがグリシジル基であるものが特に好ましい。

## 【0034】

一般式(1)において、X<sup>1</sup> および/またはX<sup>4</sup> の一部が炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基から選ばれる基であるときは、その残部は、該官能基から導かれる基または単結合である。X<sup>2</sup> は、その一部が炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基から選ばれる基であって、残部は、該官能基から導かれる基または単結合である。

## 【0035】

一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサン反応前のものにおいて、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup> およびX<sup>4</sup> の少なくとも一部が炭素数1～5のアルコキシル基の場合、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させると、珪素原子と該アルコキシル基の酸素原子との結合が開裂して、その珪素原子に共役ジエン系重合体鎖が直接結合して単結合を形成する。(すなわち、反応後の一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup> およびX<sup>4</sup> の一部は単結合である)

## 【0036】

一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンの反応前のものにおいて、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup> およびX<sup>8</sup> の少なくとも一部が2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基の場合、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させると、2-ピロリドニル基を構成するカルボニル基の炭素-酸素結合が開裂して、その炭素原子に共役ジエン系重合体鎖が直接結合した構造を形成する。

さらに、X<sup>5</sup>、X<sup>6</sup> およびX<sup>8</sup> の少なくとも一部がエポキシ基を含有する炭素数4～12の基の場合、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させると、エポキシ環を構成する酸素-炭素結合が開裂して、その炭素原子に共役ジエン系重合体鎖が結合した構造を形成する。

## 【0037】

一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、X<sup>1</sup> およびX<sup>4</sup> としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基およびこれから誘導された基または炭素数1～6のアルキル基が好ましく、また、X<sup>2</sup> としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基およびこれから誘導された基が好ましい。

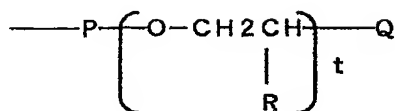
一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、X<sup>3</sup>、すなわち2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基としては、下記一般式(6)で表される

基が好ましい。

一般式 (6) :

【0038】

【化8】



【0039】

式中、 $t$  は 2 ~ 20 の整数であり、 $P$  は炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、 $R$  は水素原子またはメチル基であり、 $Q$  は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシル基またはアリーロキシ基である。 $Q$  の一部は単結合であってもよい。これらの中でも  $t$  が 2 ~ 8 の範囲であり、 $P$  が炭素数 3 のアルキレン基であり、 $R$  が水素原子であり、かつ  $Q$  がメトキシ基であるものが好ましい。

$m$  は 3 ~ 200、好ましくは 20 ~ 150、より好ましくは 30 ~ 120 の整数である。この数が少ないと、共役ジエン系ゴムにシリカを配合した未架橋ゴム配合物の加工性が低下したり、耐摩耗性と低発熱性とのバランスに劣ったりする。この数が多いと、該当するポリオルガノシロキサン製造が困難になると共に、ポリオルガノシロキサンの粘度が高くなりすぎて、取り扱い難くなる。

【0040】

$n$  は 0 ~ 200 の整数、好ましくは 0 ~ 150 の整数、より好ましくは 0 ~ 120 の整数である。 $k$  は 0 ~ 200 の整数、好ましくは 0 ~ 150 の整数、より好ましくは 0 ~ 120 の整数である。

$m$ 、 $n$  および  $k$  の合計数は、400 以下であることが好ましく、300 以下であることがより好ましく、250 以下であることが特に好ましい。この合計数が多すぎると、ポリオルガノシロキサンの製造が困難になると共に、ポリオルガノシロキサンの粘度が高くなりすぎて、取り扱い困難となる。

【0041】

前記一般式 (2) で表される反応後のポリオルガノシロキサンにおいて、 $R^9 \sim R^{16}$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 $X^5 \sim X^8$  は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合である。

【0042】

前記一般式 (3) で表される反応後のポリオルガノシロキサンにおいて、 $R^{17} \sim R^{19}$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 6 ~ 12 のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 $X^9 \sim X^{11}$  は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合である。 $s$  は 1 ~ 18 の整数である。

一般式 (2) および一般式 (3) で表される反応後のポリオルガノシロキサンにおいて、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基、ならびに、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基および該官能基から導かれる基は、一般式 (1) で表される反応後のポリオルガノシロキサンについて説明したものと同様である。

【0043】

共役ジエン系ゴム (A) を構成する分岐状共役ジエン系重合体としては、少なくとも 4 以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有しているものが好ましい。少なくとも 4 以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサ

ンを介して結合された構造を有する共役ジエン系ゴムが、共役ジエン系ゴム (A) の 2～90 重量%、特に 5～80 重量%を占めるものが好ましい。

分岐状共役ジエン系重合体として、少なくとも 4 以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有する重合体を含有する共役ジエン系ゴムは、シリカを配合したときに、より加工性に優れる未架橋ゴム組成物を与え、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性のバランスがより向上したゴム架橋物を与える。

#### 【0044】

共役ジエン系ゴム (A) の重量平均分子量は、1,000～3,000,000、好ましくは 10,000～2,000,000、より好ましくは 300,000～1,200,000 の範囲で適宜選択される。分子量が高すぎると、シリカの配合が困難となったり、シリカを配合した未架橋ゴム組成物の加工性が低下したりする傾向がある。逆に、分子量が低すぎると低発熱性が低下したり、コスト増を招いたりする傾向がある。

特に、共役ジエン系ゴム (A) を、主材料として、組成物重量に基づき 5～95 重量%用いる場合、重量平均分子量は、通常、100,000～3,000,000、好ましくは 150,000～2,000,000、より好ましくは 200,000～1,500,000 の範囲で選ばれる。また、混練粘度、充填剤の分散性およびグリップ性向上などを期待して液状重合体として用いる場合は、重量平均分子量は、通常、3,000～100,000、好ましくは 10,000～80,000、より好ましくは 30,000～70,000 の範囲で選ばれる。

#### 【0045】

本発明の共役ジエン系ゴム組成物に含まれる共役ジエン系ゴム (A) の量は、共役ジエン系ゴム組成物全量の 5～95 重量%、好ましくは 7～80 重量%、より好ましくは 10～75 重量%である。共役ジエン系ゴム (A) の含有量が少ないと、これにシリカを配合して得られる未架橋ゴム組成物は加工性に劣り、また得られるゴム架橋物の低発熱性が十分でなく、その他の物性にも劣る。また、共役ジエン系重合体 (A) を多量に含む共役ジエン系ゴム組成物は、通常、製造するのが困難である。

#### 【0046】

##### 共役ジエン系ゴム (B)

本発明の共役ジエン系ゴム組成物に含まれる共役ジエン系ゴム (B) は、分子内に  $>C=$  0 基、 $>C=S$  基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物と反応した重量平均分子量が 1,000～3,000,000 の共役ジエン系ゴムである。共役ジエン系ゴム (B) には、2つの共役ジエン系重合体鎖が上記官能基を介して結合した構造を有する共役ジエン系ゴム、および共役ジエン系重合体鎖末端に上記官能基が結合した構造を有する共役ジエン系ゴムの少なくとも一種が含まれる。

#### 【0047】

分子内に  $>C=O$  基を有する化合物の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-フェニル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタムなどの N-置換環状アミド類；1,3-ジメチルエチレン尿素、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノンなどの N-置換環状尿素類；4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどの N-置換アミノケトン類；およびジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート類などが挙げられる。

これらの中でも、N-置換環状アミド類、N-置換環状尿素類および N-置換アミノケトン類が好ましい。具体的には、N-ビニル-2-ピロリドン、N-フェニル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンが特に好ましい。

#### 【0048】

$>C=S$  基を有する化合物の具体例としては、N, N, N', N', -テトラメチルチオ尿素などが挙げられる。

アミノ基を有する化合物の具体例としては、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのN,N-ジ置換アミノアルキルメタクリルアミド化合物；および4-N,N-ジメチルアミノベンズアルデヒドなどのN-置換アミノアルデヒド類が挙げられる。イミノ基を有する化合物の具体例としては、ジシクロヘキシルカルボジイミドなどのN-置換カルボジイミド類；およびN-エチルエチリデンイミン、N-メチルベンジリデンイミンなどのシッフ塩基類などが挙げられる。

#### 【0049】

エポキシ基を含む化合物の具体例としては、プロピレンオキサイド、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、エポキシ化ポリブタジエンなどが挙げられる。

ピリジル基を有する化合物の具体例としては、4-ビニルピリジンなどのピリジル基を有するビニル化合物が挙げられる。

アルコキシ基を含む化合物の具体例としては、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイド、ビス(トリブトキシシリルプロピル)テトラサルファイド、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリフェノキシシランおよびテトラメトキシシランなどが挙げられる。

ハロゲンを含む化合物の具体例としては、四塩化錫、四塩化ケイ素、トリフェニルモノクロロ錫、トリフェノキシシクロロシラン、メチルトリフェノキシシランおよびジフェノキシシクロロシランが挙げられる。

#### 【0050】

共役ジエン系ゴム(B)を構成する共役ジエン系重合体鎖は、前述の共役ジエン系ゴム(A)を構成する共役ジエン系重合体鎖と同様に、共役ジエン単量体の単独重合体鎖または共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体鎖であることが好ましく、共役ジエン単量体単位50~100重量%および芳香族ビニル単量体単位50~0重量%からなるものであることがより好ましい。さらに、所望により、共役ジエン系重合体鎖は、共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位以外の、その他の単量体単位を含んでいてもよい。共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体およびその他の単量体の種類、量比などは、前述の共役ジエン系ゴム(A)を構成する共役ジエン系重合体鎖の場合と同様に選択することができる。

#### 【0051】

共役ジエン系ゴム(B)の重量平均分子量は、前述の共役ジエン系ゴム(A)と同様に、1,000~3,000,000、好ましくは10,000~2,000,000、より好ましくは300,000~1,200,000の範囲で適宜選択される。分子量が高すぎると、シリカの配合が困難となったり、シリカを配合した未架橋ゴム組成物の加工性が低下したりする傾向がある。逆に、分子量が低すぎると低発熱性が低下したり、コスト増を招いたりする傾向がある。共役ジエン系ゴム(B)を、主材料として、組成物重量に基づき5~95重量%用いる場合、重量平均分子量は、通常、100,000~3,000,000、好ましくは150,000~2,000,000、より好ましくは200,000~1,500,000の範囲で選ばれる。また、混練粘度、充填剤の分散性およびグリップ性向上などを期待して液状重合体として用いる場合は、重量平均分子量は、通常、3,000~100,000、好ましくは10,000~80,000、より好ましくは30,000~70,000の範囲で選ばれる。

#### 【0052】

共役ジエン系ゴム(B)の含有量は、共役ジエン系ゴム組成物全量の5~95重量%、好ましくは7~80重量%、より好ましくは10~60重量%である。共役ジエン系ゴム(B)の含有量が少ないと、これにシリカを配合して得られる未架橋ゴム組成物は加工性に劣り、また得られるゴム架橋物の低発熱性が十分でなく、その他の物性にも劣る。逆に、共役ジエン系ゴム(B)の含有量が多いと得られる架橋物の低発熱性や耐摩耗性等が劣る。

#### 【0053】

### 共役ジエン系ゴム (A) および共役ジエン系ゴム (B) の製造方法、ならびに共役ジエン系ゴム組成物の製造方法

共役ジエン系ゴム (A) は、不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を有する前記一般式 (1)、(2)、(3) で表されるポリオルガノシロキサン (反応前のポリオルガノシロキサン) の少なくとも一種を反応させることにより得られる。

共役ジエン系ゴム (B) は、不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、分子内に  $>C=O$  基、 $>C=S$  基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を反応せしめることにより得られる。

#### 【0054】

本発明の共役ジエン系ゴム組成物は、それぞれ、上記のように別個に製造した共役ジエン系ゴム (A) と共役ジエン系ゴム (B) の両者を混合することによって調製することができる (共役ジエン系ゴム組成物の第1の製法)。

別法として、本発明の共役ジエン系ゴム組成物は、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、(i) 該重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を有する前記一般式 (1)、(2)、(3) で表される反応前のポリオルガノシロキサン、または (ii) 分子内に  $>C=O$  基、 $>C=S$  基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物のいずれか一方を反応せしめ、次いで、残部の未反応活性共役ジエン系重合体鎖に、他方を反応させることによって、共役ジエン系ゴム (A) と共役ジエン系ゴム (B) とを含む本発明の共役ジエン系ゴム組成物とすることができる (共役ジエン系ゴム組成物の第2の製法)。

#### 【0055】

共役ジエン系ゴム組成物の第2の製法において、使用するポリオルガノシロキサンが一般式 (1) において  $m/k = 0.2$  以上のもの、または一般式 (2) もしくは (3) で表されるものである場合は、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、先ず、(ii) 分子内に  $>C=O$  基、 $>C=S$  基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を反応せしめ、次いで、(i) 該重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を有する前記一般式 (1)、(2)、(3) で表されるポリオルガノシロキサンを反応させることが好ましい。この反応順序を逆にすると、ゴム架橋物の低発熱性および耐摩耗性の向上効果が十分でなくなる。

#### 【0056】

重合に使用する共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体の量は、最終的に得られる共役ジエン系ゴムの各単量体単位量が所望の値になるように適宜設定すればよい。

有機活性金属を用いて重合するに際し用いる不活性溶媒としては、溶液重合において、通常使用され、重合反応を阻害しないものであれば、特に制限されない。その具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、2-ブテンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセンなどの脂環式炭化水素；およびベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。不活性溶媒の使用量は、単量体濃度が、通常、1~50重量%、好ましくは10~40重量%となるような量である。

#### 【0057】

有機活性金属としては、有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属化合物、有機遷移金属化合物などが挙げられる。中でも有機アルカリ金属化合物が好ましく使用され、その具体例としては、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム

ム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムなどの有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1, 4-ジリチオブタン、1, 4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリリチオベンゼンなどの有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレンなどの有機ナトリウム化合物；およびカリウムナフタレンなどの有機カリウム化合物が挙げられる。なかでも、有機リチウム化合物、特に有機モノリチウム化合物が好ましい。有機アルカリ金属化合物は、予め、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミンなどの第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物として使用してもよい。これらの有機活性金属は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

有機活性金属の使用量は、単量体混合物1, 000g当り、好ましくは1~50ミリモル、より好ましくは2~20ミリモルの範囲である。

#### 【0058】

重合に際して、共役ジエン単量体単位中のビニル結合量を所望の値とするために、極性化合物を添加することが好ましい。極性化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミンなどの三級アミン；アルカリ金属アルコキシド；ホスフィン化合物などが挙げられる。なかでも、エーテル化合物、三級アミンが好ましく、三級アミンがより好ましく、テトラメチルエチレンジアミンが特に好ましい。極性化合物の使用量は、有機活性金属1モルに対して、好ましくは0.01~100モル、より好ましくは0.3~30モルの範囲である。極性化合物の使用によって、共役ジエン単量体単位中のビニル結合量の調節が容易となり、かつ触媒の失活による不具合も発生し難くなる。

#### 【0059】

重合温度は、通常、-78~150℃、好ましくは0~100℃、より好ましくは30~90℃の範囲である。

重合様式は、回分式、連続式などいずれの様式も採用できる。ビニル結合量を比較的高くする場合、回分式が有利であり、ビニル結合量を低位から中位とする場合には、連続式が有利である。

共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体とを共重合させる場合は、共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位の結合のランダム性を向上させるため、重合系内の芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体の組成比における芳香族ビニル単量体の比率が特定範囲を維持するように、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との混合物を、重合反応系に連続的または断続的に供給して重合することが好ましい。

#### 【0060】

共役ジエン系ゴム(A)の製造に際しては、上記のようにして得られた、末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、該末端の活性金属と反応しうる官能基を有するポリオルガノシロキサンを反応させる。

使用する反応前のポリオルガノシロキサンは、一般式(1)において、 $X^1$  および  $X^4$  が、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であるか、または、炭素数1~6のアルキル基もしくは炭素数6~12のアリール基であり、 $X^2$  が、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であり、 $X^3$  が、2~20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。反応前の一般式(2)で表されるポリオルガノシロキサンにおいては、 $X^5 \sim X^8$  は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。反応前の一般式(3)で表されるポリオルガノシロキサンにおいては、 $X^9 \sim X^{11}$  は活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。

#### 【0061】

上記のポリオルガノシロキサンは、例えば、日本化学会編、第4版、実験化学講座、28巻およびその参考文献に記載されている方法により得ることができる。また、市販品を入手して使用することもできる。

ポリオルガノシロキサンの使用量は、重合に使用した有機活性金属1モル量に対して、0.001モルを超え、0.1モル未満、好ましくは0.005モルを超え、0.09モ

ル未満、より好ましくは0.01モルを超え、0.08モル未満の範囲となる量である。この使用量が少なくても、多くても、分岐状共役ジエン系重合体が生成し難く、本発明の効果が得られない。

#### 【0062】

ポリオルガノシロキサンは、重合系内に添加すると、重合で使用する不活性溶媒に溶解して、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属とポリオルガノシロキサンが均一に反応しやすくなるので好ましい。その溶液濃度は、1～50重量%が好ましい。

活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させる時期は、重合反応がほぼ完結した時点が好ましく、重合反応がほぼ完結した後、活性共役ジエン系重合体鎖が副反応でゲル化する前であることがより好ましい。

なお、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させる前に、本発明の効果を阻害しない範囲で、アニオン重合において通常使用される重合停止剤、重合末端変性剤およびカップリング剤などを重合系内に添加して、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属の一部を不活性化してもよい。

#### 【0063】

活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させるときの条件は、反応温度が、通常、0～100℃、好ましくは30～90℃の範囲で、反応時間が、通常、1～120分、好ましくは2～60分の範囲である。

活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させた後、重合停止剤として、メタノール、イソプロパノールなどのアルコールまたは水を添加して反応を停止して重合溶液を得る。

なお、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させた後においても、活性共役ジエン系重合体鎖が残存している場合、重合停止剤を添加する前に、所望により、アニオン重合において通常使用される、重合末端変性剤およびカップリング剤などを重合系内に添加して反応させてもよい。

#### 【0064】

共役ジエン系ゴム (B) は、上記共役ジエン系ゴム (A) の製造におけるポリオルガノシロキサンに変えて、分子内に  $>C=O$  基、 $>C=S$  基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシ基、ハロゲンからなる群より選ばれる官能基を有する化合物を用いる他は、共役ジエン系ゴム (A) の製造と実質的に同様な方法により得られる。これらの官能基含有化合物は、それぞれ単独で、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

#### 【0065】

不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、前記ポリオルガノシロキサンおよび活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる上記の官能基を有する化合物を順次反応させて、本発明の共役ジエン系ゴム組成物を製造する方法（前記第2の製造方法）において、用いるポリオルガノシロキサンが、重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基を比較的多く含む場合（すなわち、オルガノシロキサンが一般式 (1) において  $m/k = 0.2$  以上のもの、または一般式 (2) もしくは (3) で表されるものである場合）は、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、先に、上記の官能基を有する化合物を反応せしめて共役ジエン系ゴム (B) を生成し、次いで、残部の活性共役ジエン系重合体鎖に、前記ポリオルガノシロキサンを反応させて共役ジエン系ゴム (A) を生成せしめることが好ましい。この工程順とは逆に、先に、ポリオルガノシロキサンを反応させて共役ジエン系ゴム (A) を生成せしめ、次いで、上記の官能基を有する化合物を反応せしめた場合には、所望量の共役ジエン系ゴム (B) を生成せしめるのが困難となり、低発熱性および耐摩耗性に優れたゴム架橋物を得難い。

#### 【0066】

上記の官能基を有する化合物を反応せしめて共役ジエン系ゴム (B) を得るに際し、変

性率（すなわち、活性末端を有する共役ジエン系重合体分子に対する上記官能基が導入された重合体分子の割合）は、好ましくは、反応前に存在する重合活性末端に対し 5～95 モル%である。末端変性による変性率が大きいほど、一般的に、ウェットグリップ性、低発熱性が改善される。変性率は、GPC の示差屈折計で測定した示差屈折率（RI）に対する紫外可視分光光度計で測定した吸収強度（UV）の割合（UV/RI）を求め、予め作成した検量線によって決定することができる。

共役ジエン系ゴム（B）は、上記の官能基を有する化合物で変性され、その一部はカップリングする。その場合のカップリング率は、カップリング反応の前後に GPC により示差屈折計で測定したピークについて、カップリング反応前のピークと同一位置のカップリング反応後のピークの面積と、それよりも高分子量のカップリング反応後のピークの面積との比率から求めることができる。

#### 【0067】

共役ジエンゴム（A）および/または共役ジエンゴム（B）を生成せしめた後、所望により、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤などの老化防止剤、クラム化剤、スケール防止剤などを重合溶液に添加した後、直接乾燥やスチームストリッピングにより重合溶液から重合溶媒を分離して、目的のゴムを回収する。なお、重合溶液から重合溶媒を分離する前に、重合溶液に伸展油を混合し、油展ゴムとして回収することもできる。

伸展油としては、後述するプロセス油などを使用することができ、その使用量は、共役ジエンゴム（A）および/または共役ジエンゴム（B）の総量 100 重量部に対して、通常 5～100 重量部、好ましくは 10～60 重量部、より好ましくは 20～50 重量部である。

#### 【0068】

##### 共役ジエン系ゴム組成物

本発明の共役ジエン系ゴム組成物は、共役ジエンゴム（A）5～95 重量%および共役ジエンゴム（B）95～5 重量%を含有してなる。

共役ジエンゴム（A）と共役ジエンゴム（B）との割合（A）/（B）（重量比）は、通常、5/95～95/5、好ましくは 7/93～93/7、より好ましくは 10/90～85/15 の範囲で選ばれる。この範囲を外れると、目的とする低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度に優れる架橋物が得難くなる。特に、シリカとカーボンプラックを併用したときの低発熱性向上効果が乏しくなる。

#### 【0069】

共役ジエン系ゴム（A）および共役ジエン系ゴム（B）を製造するに際し、一般に、共役ジエン系ゴム（A）および共役ジエン系ゴム（B）の他に、2つの共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合したカップリング体、共役ジエン系重合体鎖末端に1つのポリオルガノシロキサンが結合したポリオルガノシロキサン変性共役ジエン系重合体、ポリオルガノシロキサンが結合していない共役ジエン系重合体、アニオン重合において通常使用される重合末端変性剤で変性された変性共役ジエン系重合体、およびアニオン重合において通常使用されるカップリング剤でカップリングされたカップリング体などが生成するが、本発明の共役ジエン系ゴム組成物には、これらの共役ジエン系重合体が含まれてもよい。

#### 【0070】

さらに、本発明の共役ジエン系ゴム組成物には、ガラス転移温度が $-120^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ であり、かつ、重量平均分子量が 1,000～3,000,000 である重合体を配合することができる。

配合する重合体は、重量平均分子量が上記範囲、好ましくは 300,000～2,000,000、より好ましくは 100,000～1,200,000 である樹脂状重合体およびゴム状重合体、好ましくはゴム状重合体の中から選ばれる。ゴム状重合体は、共役ジエン系重合体であってもよく、その場合、ガラス転移温度が、通常 $-110^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-110^{\circ}\text{C}$ ～ $-10^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-110^{\circ}\text{C}$ ～ $-25^{\circ}\text{C}$ のものが選ばれる。ガラス転移温度が高すぎるとゴム架橋物の低発熱性および耐摩耗性が十分でないこ

とがある。

#### 【0071】

配合するゴム状重合体の具体例としては、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、乳化重合スチレンーブタジエン共重合ゴム、溶液重合スチレンーブタジエン共重合ゴム（例えば、結合スチレン量が5～50重量%で、1, 3-ブタジエン単位中の1, 2-結合含有量が10～80重量%の範囲にあるもの）、1, 3-ブタジエン単位中のトランス結合含有量が70～95重量%である高トランス含有量のスチレンーブタジエン共重合ゴムまたはポリブタジエンゴム、低シス結合含有量のポリブタジエンゴム、高シス結合含有量のポリブタジエンゴム、スチレンーイソプレン共重合ゴム、ブタジエンーイソプレン共重合ゴム、スチレンーイソプレンーブタジエン共重合ゴム、スチレンーアクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、エチレンープロピレンゴム、ウレタンゴムなどが挙げられる。なかでも、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレンーブタジエン共重合ゴムが好ましく用いられる。これらのゴム状重合体は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0072】

これら重合体の配合量は、共役ジエン系ゴム（A）と共役ジエン系ゴム（B）との合計100重量部に対し、通常900重量部以下、好ましくは700重量部以下、より好ましくは500重量部以下である。重合体の配合量が多すぎると、未架橋組成物の加工性、ゴム架橋物の低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れる架橋物が得難くなる。

#### 【0073】

本発明のゴム組成物は、シリカおよび／またはカーボンブラック、特にシリカを含むことが好ましい。

シリカとしては、例えば、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカなどが挙げられる。これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが好ましい。また、カーボンブラック表面にシリカを担持させたカーボンーシリカ デュアル・フェイズ・フィラーを用いてもよい。これらのシリカは、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。シリカの窒素吸着比表面積（ASTM D3037-81に準じBET法で測定される。）は、好ましくは50～400 m<sup>2</sup>/g、より好ましくは100～220 m<sup>2</sup>/gである。この範囲であると、より耐摩耗性および低発熱性に優れる。

シリカの配合量は、全ゴム100重量部に対して、好ましくは5～150重量部、より好ましくは20～120重量部、特に好ましくは40～100重量部である。

シリカを配合した場合、さらにシランカップリング剤を配合することにより低発熱性および耐摩耗性をさらに改善できる。

#### 【0074】

シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、 $\beta$ -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）ジスルフィド、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド、 $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルトテトラスルフィドなどを挙げることができる。なかでも、一分子中に含有される硫黄原子が4個以下のスルフィド類が、混練時のスコーチが防止できて好ましい。これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

シランカップリング剤の配合量は、シリカ100重量部に対して、好ましくは0.1～30重量部、より好ましくは1～15重量部である。

#### 【0075】

所望により配合されるカーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレン

ラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイト、グラファイト繊維、フラーレンなどが挙げられる。これらの中でも、ファーネスブラックが好ましく、その具体例としては、SAF、ISAF、ISAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、FEFなどが挙げられる。これらのカーボンブラックは、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

#### 【0076】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積 ( $N_2$  SA) は、好ましくは  $5 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは  $80 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、ジブチルフタレート (DBP) 吸着量は、好ましくは  $5 \sim 300 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、より好ましくは  $80 \sim 160 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  である。この範囲であると機械的特性および耐摩耗性に優れる。

さらに、カーボンブラックとして、特開平 5-230290 号公報に開示されているセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) の吸着比表面積が  $110 \sim 170 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、 $165 \text{ MPa}$  の圧力で4回繰り返し圧縮を加えた後の DBP ( $24 \text{ M4 DBP}$ ) 吸油量が  $110 \sim 130 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  であるハイストラクチャーカーボンブラックを用いると、耐摩耗性がさらに改善される。

#### 【0077】

カーボンブラックの配合量は、全ゴム成分 100 重量部に対して、通常、150 重量部以下であり、シリカとカーボンブラックの合計量が、全ゴム成分 100 重量部に対して、 $5 \sim 150$  重量部であることが好ましい。

シリカとカーボンブラックの配合量が少なすぎると補強性改善効果が乏しく、ゴム架橋物は耐摩耗性が十分でない。逆に、多すぎると未架橋ゴム組成物の加工性およびゴム架橋物の低発熱性が十分でない。

充填剤は、固形ゴムに対し乾式混練法により充填してもよく、または、湿式混練法、すなわち重合体溶液にそれぞれの充填剤を配合し、凝固・乾燥させてもよい。

一つの好ましい方法においては、共役ジエン系ゴム (A) 100 重量部あたりシリカを  $0 \sim 150$  重量部充填したゴム組成物と、共役ジエン系ゴム (B) 100 重量部あたりカーボンブラックを  $0 \sim 150$  重量部充填したゴム組成物とを混合する。

#### 【0078】

本発明のゴム組成物には、上記成分以外に、常法に従って、架橋剤、架橋促進剤、架橋活性化剤、老化防止剤、活性剤、プロセス油、可塑剤、滑剤、他の充填剤などの配合剤をそれぞれ必要量配合できる。

架橋剤としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄などの硫黄；一塩化硫黄、二塩化硫黄などのハロゲン化硫黄；ジクミルパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシドなどの有機過酸化物；p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム；トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、4, 4'-メチレンビス-*o*-クロロアニリンなどの有機多価アミン化合物；メチロール基をもったアルキルフェノール樹脂；などが挙げられ、これらの中でも、硫黄が好ましく、粉末硫黄がより好ましい。これらの架橋剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる用いられる。

架橋剤の配合量は、全ゴム 100 重量部に対して、好ましくは  $0.1 \sim 15$  重量部、より好ましくは  $0.5 \sim 5$  重量部である。

#### 【0079】

架橋促進剤としては、例えば、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-*t*-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N, N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系架橋促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジンなどのグアニジン系架橋促進剤；ジエチルチオウレアなどのチオウレア系架橋促進剤；2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩などのチアゾール系架橋促進剤；テトラメ

チルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系架橋促進剤；ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバミン酸系架橋促進剤；イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛などのキサントゲン酸系架橋促進剤；などの架橋促進剤が挙げられる。なかでも、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが特に好ましい。これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いられる。

架橋促進剤の配合量は、全ゴム100重量部に対して、好ましくは0.1～15重量部、より好ましくは0.5～5重量部である。

#### 【0080】

架橋活性化剤としては、例えば、ステアリン酸などの高級脂肪酸や酸化亜鉛などを用いることができる。酸化亜鉛は、表面活性の高い粒度 $5\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、例えば、粒度が $0.05\sim 0.2\mu\text{m}$ の活性亜鉛華や $0.3\sim 1\mu\text{m}$ の亜鉛華などが用いられる。また、酸化亜鉛としては、アミン系の分散剤や湿潤剤で表面処理したものなどを用いることができる。

架橋活性化剤の配合量は適宜選択されるが、全ゴム100重量部に対して、高級脂肪酸は、好ましくは $0.05\sim 15$ 重量部、より好ましくは $0.5\sim 5$ 重量部であり、また酸化亜鉛は、好ましくは $0.05\sim 10$ 重量部、より好ましくは $0.5\sim 3$ 重量部である。

#### 【0081】

プロセス油としては、ゴム工業において通常使用されるものが使用でき、パラフィン系、芳香族系、ナフテン系の石油系軟化剤、植物系軟化剤、脂肪酸などが挙げられる。石油系軟化剤の場合には、多環芳香族の含有量が3%未満のものが好ましい。この含有量は、IP346の方法（英国のTHE INSTITUTE OF PETROLEUMの検査方法）により測定される。その他の配合剤としては、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シリコンオイルなどの活性化剤；炭酸カルシウム、タルク、クレー、水酸化アルミニウム、コーンスターチなどの充填剤；石油樹脂、クマロン樹脂などの粘着付与剤；ワックスなどが挙げられる。

#### 【0082】

シリカを含むゴム組成物は、常法に従って各成分を混練することにより得ることができる。例えば、架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤とゴムを混練後、その混練物に架橋剤と架橋促進剤を混合してゴム組成物を得ることができる。

架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤とゴムの混練温度は、好ましくは $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ であり、その混練時間は、好ましくは30秒～30分である。架橋剤と架橋促進剤の混合は、通常 $100^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $80^{\circ}\text{C}$ 以下まで冷却後に行われる。

#### 【0083】

本発明の共役ジエン系ゴム組成物は、通常、架橋させて使用される。架橋方法は、特に限定されず、架橋物の形状、大きさなどに応じて適宜選択すればよい。金型中に架橋剤を配合したゴム組成物を充填して加熱することにより成形と同時に架橋してもよく、架橋剤を配合したゴム組成物を予め成形した後、それを加熱して架橋してもよい。架橋温度は、好ましくは $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $140\sim 180^{\circ}\text{C}$ であり、架橋時間は、通常、1～120分程度である。

#### 【0084】

本発明の共役ジエン系ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物は、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れるので、その特性を生かす各種用途、例えばトレッド、カーカス、サイドウォール、インナーライナー、ビード部などのタイヤ各部位への利用；またはホース、窓枠、ベルト、靴底、防振ゴム、自動車部品などのゴム製品への利用；さらには耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂などの樹脂強化ゴムとして利用できる。特に低燃費タイヤのトレッド用材料として好適である。

#### 【実施例】

## 【0085】

以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、実施例および比較例における部および%は、特に断りのない限り、重量基準である。

各種の物性の測定は、下記の方法に従って行った。

(1) 共役ジエン系ゴムの結合スチレン単位量と 1, 3-ブタジエン単位中のビニル結合単位含量は、 $^1\text{H-NMR}$ で測定した。

## 【0086】

(2) 分岐状共役ジエン系重合体の含有量は、ポリオルガノシロキサンと反応させる前の共役ジエン系重合体と最終的に得られた共役ジエン系ゴムとを、以下の条件で、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定した。

測定器 : HLC-8020 (東ソー社製)

カラム : GMH-HR-H (東ソー社製) 二本を直列に連結したカラムを用いた。

検出器 : 示差屈折計 RI-8020 (東ソー社製)

溶離液 : テトラヒドロフラン

カラム温度: 40℃

## 【0087】

得られた分析チャートから、最終的に得られた共役ジエン系ゴムの全量に対する、ポリオルガノシロキサンと反応させる前の共役ジエン系重合体の分子量ピークの 3 倍および 4 倍以上の分子量を有する重合体分子の重量分率を求め、それぞれ、3 分岐の重合体量、4 分岐以上の重合体量として示す。また、3 分岐の重合体量と 4 分岐以上の重合体量の合計量を、3 分岐以上の重合体量として示す。

(3-1) 共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、上記と同様の条件で、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定した。

(3-2) ムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$ , 100℃) は、JIS K6300 に準じて測定した。

## 【0088】

(4) 未加硫ゴム組成物の加工性は、以下のように評価した。

(4-1) バンパリー混練後に取り出したゴム組成物の形態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

大小のいくつもの塊がある。	: 1 点
大きな塊といくつかの小さな塊がある	: 2 点
ほぼ大きな塊になっている	: 3 点
きれいで、大きな塊になっている	: 4 点

(4-2) ロールで混練する際のゴム組成物のロールへの巻きつき状態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

ロールに巻きつき難い	: 1 点
何とかロールに巻きつく	: 2 点
ロールに巻きつく	: 3 点
ロールに巻きつき易い	: 4 点

## 【0089】

(4-3) ゴム組成物をロールに巻きつけて混練している際の、ゴム組成物の状態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

大きな穴ができています。	: 1 点
小さな穴ができています。	: 2 点
時々、穴ができる。	: 3 点
ゴム組成物がロール表面を覆っている。	: 4 点

(4-4) ロールからシート状に取り出したゴム組成物の、シート表面の状態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

大きい凹凸がある。	: 1 点
-----------	-------

小さい凹凸がある。	: 2 点
ほぼ平滑である。	: 3 点
平滑で、艶がある。	: 4 点

(4-1) ~ (4-4) の点数の合計点を、さらに、以下の基準で点数をつけた。この点数が高いほど、未加硫ゴム組成物の加工性に優れている。

合計点 4 ~ 5	: 1 点
合計点 6 ~ 8	: 2 点
合計点 9 ~ 10	: 3 点
合計点 11 ~ 13	: 4 点
合計点 14 ~ 16	: 5 点

#### 【0090】

(5) 低発熱性は、レオメトリックス社製造 RDA-II を用い、4.0% ねじれ、1 Hz の条件で 60℃ における  $\tan \delta$  を測定した。この特性は、指数で表示した。この指数が小さいほど低発熱性に優れる。

(6) ウェットグリップ性は、レオメトリックス社製造 RDA-II を用い、0.5% ねじれ、20 Hz の条件で 0℃ における  $\tan \delta$  を測定した。この特性は指数で表示した。この指数が大きいほど、ウェットグリップ性に優れる。

(7) 耐摩耗性は、JIS K6264 に従い、ランボーン摩耗試験機を用いて測定した。この特性は、指数 (耐摩耗指数) で表示した。この値は大きいほど耐摩耗性に優れる。

(8) 引張強度は、JIS K6301 に従って、引張試験を行ない、300% 伸張時の応力を測定した。この特性は、指数で表示した。この指数が大きいほど、引張強度に優れる。

#### 【0091】

##### 実施例 1

(共役ジエン系ゴム組成物 i の製造)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン 4000 g、スチレン 162 g、1,3-ブタジエン 438 g およびテトラメチルエチレンジアミン 5.0 ミリモルを仕込んだ後、*n*-ブチルリチウムを、重合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として 8.7 ミリモル加え、50℃ で重合を開始した。重合を開始してから 10 分経過後、スチレン 40 g と 1,3-ブタジエン 360 g の混合物を 60 分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は 65℃ であった。

連続添加終了後、さらに 20 分間重合反応を継続し、1,3-ブタジエン 312 g 添加し、10 分間重合反応を継続し、重合転化率が 100% になったことを確認してから、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して、反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料とした。

#### 【0092】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、10% キシレン溶液とした 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン (EAB) を 2.3 ミリモル加え、15 分間反応させ、次いで、使用した *n*-ブチルリチウムの 0.015 倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサン A を 10% キシレン溶液の状態に添加し、15 分間反応させた後、重合停止剤として、使用した *n*-ブチルリチウムの 2 倍モルに相当する量のメタノールを添加して、共役ジエン系ゴム (A) および共役ジエン系ゴム (B) を含有する重合溶液を得た。なお、以降、本発明で用いる共役ジエン系ゴム (A) および共役ジエン系ゴム (B) を、それぞれ、「重合体 (A)」および「重合体 (B)」と略記することがある。

#### 【0093】

ゴム分 100 部に対して、老化防止剤として、イルガノックス 1520 (チバガイギー社製) 0.1 部を、上記の重合溶液に添加した後、スチームストリッピングにより、重合溶媒を除去し、60℃ で 24 時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴム組成物 i を得た。この共役ジエン系ゴム組成物 i の分析結果を表 1 に示す。重合体 (A) のゲルパーミエー

ション・クロマトグラフィ（以下GPC）による分析結果は、最終的に得られた重合体組成物のGPC分析結果から、重合体(B)のGPC分析結果を差し引くことで求めた。

#### 【0094】

（共役ジエン系ゴム組成物Iの調製）

容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、100部の共役ジエン系ゴム組成物iを30秒素練りし、次いでシリカ（Zeosil 1165MP、ローディア社製）30部とシランカップリング剤（Si69、デグッサ社製）2.4部を添加して、110℃を開始温度として1.5分間混練後、プロセスオイル（Enerthenel 849A、プリティッシュペトロリアム社製）10部、カーボンブラック（シーストKH、東海カーボン社製）20部、酸化亜鉛3部、ステアリン酸2部、および老化防止剤（ノクラック6C、大内新興社製）2部を添加し、さらに2分間混練し、ミキサーからゴム混練物を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は150℃であった。

ゴム混練物を、室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、110℃を開始温度として2分間混練した後、ミキサーからゴム混練物を排出させた。

#### 【0095】

50℃のオープンロールで、上記の混練物と、硫黄1.5部および架橋促進剤（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1.5部とジフェニルグアニジン0.5部の混合物）とを混練した後、シート状のゴム組成物Iを取り出した。

また、この未架橋ゴム組成物Iの加工性を評価した。結果を表2に示す。

未架橋ゴム組成物Iを、160℃で30分間プレス架橋して試験片を作製し、低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度の測定を行なった。結果を、表2に、比較例1を100とする指数で示す。

#### 【0096】

##### 実施例2

（共役ジエン系ゴム組成物iiおよびゴム組成物IIの調製）

4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（EAB）に代えて四塩化錫0.3ミリモルを用いた他は、実施例1と同様な手法により共役ジエン系ゴム組成物iiを調製した。この共役ジエン系ゴム組成物iiの分析結果を表1に示す。さらに、実施例1と同様な手法により共役ジエン系ゴム組成物iiに配合剤を加えてゴム組成物IIを調製し、この未架橋ゴム組成物IIの加工性およびその架橋物の特性を評価した。評価結果を表2に示す。

#### 【0097】

##### 比較例1

（共役ジエン系ゴム組成物iiiおよびゴム組成物III調製）

ポリオルガノシロキサン（n-ブチルリチウムに対する添加比を0.5倍モルとした他は、実施例1と同様な手法により固形状の共役ジエン系ゴムiiiを製造した。この共役ジエン系ゴム組成物iiiの分析結果を表1に示す。

さらに、実施例1と同様な手法により共役ジエン系ゴム組成物iiiに配合剤を加えて共役ジエン系ゴム組成物IIIを製造し、この未架橋ゴム組成物IIIの加工性およびその架橋物の特性を評価した。評価結果を表2に示す。

#### 【0098】

##### 比較例2

（共役ジエン系ゴム組成物ivおよびゴム組成物IVの調製）

EABを添加せずに、ポリオルガノシロキサンに代えてテトラメトキシシランを用い、かつそのn-ブチルリチウムに対する添加比を0.3倍モルとした他は、実施例1と同様な手法により固形状の共役ジエン系ゴム組成物iv調製した。この共役ジエン系ゴム組成物ivの分析結果を表1に示す。

さらに、実施例1と同様な手法により共役ジエン系ゴム組成物ivに配合剤を加えてゴム組成物IVを調製し、この未架橋ゴム組成物IV加工性およびその架橋物の特性を評価した。評価結果を表2に示す。

#### 【0099】

**比較例 3**

(共役ジエン系ゴム組成物vおよびゴム組成物V調製)

EABに代えてメタノールを用いた他は、実施例1と同様な手法により固形状の共役ジエン系ゴム組成物vを調製した。この共役ジエン系ゴム組成物vの分析結果を表1に示す。

さらに、実施例1と同様な手法により共役ジエン系ゴム組成物vに配合剤を加えてゴム組成物V製造し、この未架橋ゴム組成物Vの加工性およびその架橋物の特性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0100】

【表1】

	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
重合体(A)					
ポリオルガノシロキサン	A	A	A	-	A
ポリオルガノシロキサンの使用量 (n-ブチルリチウム1モルに対するモル比)	0.015	0.015	0.5	-	0.015
シラン化合物の使用量 (n-ブチルリチウム1モルに対するモル比)	-	-	-	0.3	-
重合体(B)					
反応化合物	EAB	SnCl <sub>4</sub>	EAB	-	MeOH
共役ジエン系ゴム組成物	i	ii	iii	iv	v
反応前のピーク分子量	250000	250000	250000	250000	250000
重量平均分子量	370000	430000	250000	510000	430000
重合体(A)の重量平均分子量	1020000	990000	1060000	800000	1000000
重合体(B)の重量平均分子量	220000	820000	220000	-	220000
スチレン単位量 (%)	20	20	20	20	20
ビニル結合含有量 (%)	55	55	55	55	55
3分岐の重合体量 (%)	7	6	2	30	11
4分岐以上の重合体量 (%)	4	3	1	10	5
3分岐以上の重合体(重合体(A))量 (%)	11	9	3	40	16

【0101】

【表2】

	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
共役ジエン系ゴム組成物	i	ii	iii	iv	v
ゴム組成物の特性					
未架橋ゴムの加工性(点)	5	5	3	4	5
低発熱性(指数)	67	72	100	114	92
ウェットグリップ性(指数)	119	118	100	89	103
耐摩耗性(指数)	131	133	100	93	104
引張強度特性(指数)	135	130	100	89	102

【0102】

注: ゴム組成物I中のゴム成分は、ゴム組成物i  
 ゴム組成物II中のゴム成分は、ゴム組成物ii  
 ゴム組成物III中のゴム成分は、ゴム組成物iii

ゴム組成物IV中のゴム成分は、ゴム組成物iv

ゴム組成物V中のゴム成分は、ゴム組成物v

### 【0103】

#### 実施例3

(共役ジエン系ゴムvi-1の製造)

攪拌機付きオートクレープに、シクロヘキサン4000g、スチレン171g、1,3-ブタジエン429gおよびテトラメチルエチレンジアミン6.5ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを、重合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として8.3ミリモル加え、40℃で重合を開始した。重合を開始してから10分経過後、スチレン40gと1,3-ブタジエン360gの混合物を60分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は60℃であった。

連続添加終了後、さらに20分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、実施例1と同様にゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料を得た。

### 【0104】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、使用したn-ブチルリチウムの0.02倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサンBを10%キシレン溶液の状態に添加し、15分間反応させた後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムvi-1を含有する重合溶液を得た。得られた重合溶液から少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、風乾して、重合体を取得し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料とした。共役ジエン系ゴムvi-1の分析結果を表3に示す。

### 【0105】

(共役ジエン系ゴムvi-2の製造)

攪拌機付きオートクレープに、シクロヘキサン4000g、スチレン196g、1,3-ブタジエン404gおよびテトラメチルエチレンジアミン2.2ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを、重合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として9.3ミリモル加え、45℃で重合を開始した。重合を開始してから10分経過後、スチレン40gと1,3-ブタジエン360gの混合物を50分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は75℃であった。

連続添加終了後、さらに20分間重合反応を継続し、1,3-ブタジエン312g添加し、10分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、10%シクロヘキサン溶液としたN-メチルピロリドン(NMP)を7.5ミリモル加え、15分間反応させた後、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムvi-2を含有する重合溶液を得た。この共役ジエン系ゴムvi-2を分析した結果を表3に示す。

### 【0106】

(共役ジエン系ゴム組成物viおよびゴム組成物VIの調製)

共役ジエン系ゴムvi-1を含有する重合溶液と、共役ジエン系ゴムvi-2を含有する重合溶液を、共役ジエン系ゴムvi-1とvi-2がそれぞれ2:1となるように、30分間、混合、攪拌し、重合溶液viを得た。

重合溶液viから、実施例1と同様の操作を行って、固形状の共役ジエン系ゴム組成物viを得た。

### 【0107】

容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、85部の共役ジエン系ゴム組成物viと15部のハイシスーポリブタジエンゴム(Nipol BR1220N、日本ゼオン社製)を30秒素練りし、次いでシリカ(Nipsil AQ、日本シリカ工業社製)45部とシランカップリング剤(Si69)4.5部を添加して、110℃を開始温度として1.5分間混練後、プロセスオイル(Enerthane1849A)15部、カーボンブラック(シースト6、東海カーボン社製)20部、酸化亜鉛3部、ステアリン酸2部

、および老化防止剤（ノクラック 6C）2部を添加し、さらに2分間混練し、ミキサーからゴム混練物を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は150℃であった。ゴム混練物を、室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、110℃を開始温度として2分間混練した後、ミキサーからゴム混練物を排出させた。

【0108】

50℃のオープンロールで、上記の混練物と、硫黄1.5部および架橋促進剤（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1.5部とジフェニルグアニジン0.9部の混合物）とを混練した後、シート状のゴム組成物VIを取り出した。この未架橋ゴム組成物VIの加工性を評価した。結果を、表4に示す。

上記未架橋ゴム組成物VIを160℃で30分間プレス架橋して試験片を作製し、実施例1と同様にその特性を評価した。結果を、表4に、比較例4を100とする指数で示す。

【0109】

比較例4

（共役ジエン系ゴムvi-3およびvi-4の製造）

ポリオルガノシロキサンの添加比率を0.5倍モルに変えた他は、実施例3の共役ジエン系ゴムvi-1の製造例と同様な手法により共役ジエン系ゴムvi-3を得た。また、NMPをメタノールに代えた他は、実施例3の共役ジエン系ゴムvi-2の製造例と同様な手法により共役ジエン系ゴムvi-4を得た。共役ジエン系ゴムvi-3およびvi-4を分析した結果を表3に示す。

【0110】

（共役ジエン系ゴム組成物viiおよびゴム組成物VIIの調製）

実施例3の重合溶液viおよび共役ジエン系ゴム組成物viと同様な手法により、共役ジエン系ゴムvi-3およびvi-4から、重合溶液viiを経て固形状の共役ジエン系ゴム組成物viiを得た。

さらに、実施例1と同様な手法により共役ジエン系ゴム組成物viiに配合剤を加えてゴム組成物VIIを調製し、この未架橋ゴム組成物VIIの加工性およびその架橋物の特性を評価した。評価結果を表4に示す。

【0111】

【表 3】

	実施例3		比較例4	
重合体(A)				
ポリオルガノシロキサン	B	-	B	-
ポリオルガノシロキサンの使用量 (n-ブチルリチウム1モルに対するモル比)	0.02	-	0.5	-
シラン化合物の使用量 (n-ブチルリチウム1モルに対するモル比)	-	-	-	-
重合体(B)				
反応化合物		NMP	-	MeOH
共役ジエン系ゴム	vi-1	vi-2	vi-3	vi-4
反応前のピーク分子量	250000	240000	250000	240000
重量平均分子量	560000	210000	300000	210000
重合体(A)の重量平均分子量	1070000	-	970000	-
重合体(B)の重量平均分子量	-	210000	-	210000
スチレン単位量(%)	21	23.5	21	23.5
ビニル結合含有量(%)	63	33	63	33
3分岐の重合体量(%)	20	-	1	-
4分岐以上の重合体量(%)	13	-	1	-
3分岐以上の重合体(重合体(A))量(%)	33	-	2	-

【0112】

【表 4】

	実施例	比較例
	3	4
共役ジエン系ゴム組成物	VI	VII
ゴム組成物の特性		
未架橋ゴムの加工性(点)	5	2
低発熱性(指数)	60	100
ウェットグリップ性(指数)	119	100
耐摩耗性(指数)	148	100
引張強度特性(指数)	191	100

【0113】

注: ゴム組成物VI中のゴム成分は、ゴム組成物vi(共役ジエン系ゴムvi-1 + 共役ジエン

系ゴムvi-2) + ハイシス・ポリブタジエンゴム

ゴム組成物VII中のゴム成分は、ゴム組成物vii(共役ジエン系ゴムvi-3 + 共役ジエン系ゴムvi-4) + ハイシス・ポリブタジエンゴム

【0114】

実施例 4

(共役ジエン系ゴムviii-1の製造)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4000g、スチレン120g、1,3-ブタジエン380gおよびテトラメチルエチレンジアミン4.5ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを、重合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として8.6ミリモル加え、50℃で重合を開始した。重合を開始してから10分経過後、スチレ

出証特2004-3094849

ン50gと1, 3-ブタジエン450gの混合物を60分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は70℃であった。

連続添加終了後、さらに15分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、実施例1と同様にゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料を得た。

#### 【0115】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、使用したn-ブチルリチウムの0.03倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサンCを10%キシレン溶液の状態で添加し、15分間反応させた後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムviii-1を含有する重合溶液を得た。

得られた重合溶液から、実施例1と同様の操作を行って、固形状の共役ジエン系ゴムviii-1を得た。その分析結果を表5に示す。

#### 【0116】

(共役ジエン系ゴムviii-2の製造)

攪拌機付きオートクレープに、シクロヘキサン4000g、スチレン171g、1, 3-ブタジエン429gおよびテトラメチルエチレンジアミン8.0ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを、重合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として8.6ミリモル加え、40℃で重合を開始した。重合を開始してから10分経過後、スチレン40gと1, 3-ブタジエン360gの混合物を60分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は60℃であった。

#### 【0117】

連続添加終了後、さらに20分間重合反応を継続し、1, 3-ブタジエン12g添加し、10分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、20%シクロヘキサン溶液とした四塩化錫を0.6ミリモル加え、15分間反応させた。次いで、10%キシレン溶液としたN-フェニルピロリドン(NPP)を4.3ミリモル加え、15分間反応させた後、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムviii-2を含有する重合溶液を得た。

得られた重合溶液から、実施例1と同様の操作を行って、固形状の共役ジエン系ゴムviii-2を得た。その分析結果を表5に示す。

#### 【0118】

(共役ジエン系ゴム組成物VIIIの調製)

容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、35部の共役ジエン系ゴムviii-1と35部の共役ジエン系ゴムviii-2と30部の天然ゴムを30秒素練りし、次いでシリカ(Zeosil1135MP、ローディア社製)30部とシランカップリング剤(Si69)1.9部を添加して、110℃を開始温度として1.5分間混練後、プロセスオイル(Enerthene1849A)10部、カーボンブラック(シースト7HM)30部、酸化亜鉛3部、ステアリン酸2部、および老化防止剤(ノクラック6C)2部を添加し、さらに2分間混練し、ミキサーからゴム混練物を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は150℃であった。

ゴム混練物を、室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、110℃を開始温度として2分間混練した後、ミキサーからゴム混練物を排出させた。

#### 【0119】

50℃のオープンロールで、上記の混練物と、硫黄1.5部および架橋促進剤(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1.5部とジフェニルグアニジン0.4部の混合物)とを混練した後、シート状のゴム組成物VIIIを取り出した。この未架橋ゴム組成物VIIIの加工性を評価した。結果を表6に示す。

未架橋ゴム組成物VIIIを、160℃で30分間プレス架橋して試験片を作製し、低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度の測定を行なった。結果を、表6に、比較例6を100とする指数で示す。

#### 【0120】

**比較例 5**

(共役ジエン系ゴムviii-3の製造)

ポリオルガノシロキサンCに代えて、テトラメトキシシランを用い、かつ、そのn-ブチルリチウムに対する添加比率を0.3倍モルとした他は、共役ジエン系ゴムviii-1の製造と同様な手法により固形状の共役ジエン系ゴムviii-3を得た。その分析結果を表5に示す。

**【0121】**

(共役ジエン系ゴム組成物IXの調製)

共役ジエン系ゴムviii-1に代えて共役ジエン系ゴムviii-3を用いた他は、実施例4と同様な手法により、共役ジエン系ゴムviii-2および共役ジエン系ゴムviii-3から、共役ジエン系ゴム組成物IXを製造し、この未架橋ゴム組成物IXの加工性およびその架橋物の特性を評価した。評価結果を表6に示す。

**【0122】****【表5】**

	製造例		
	viii-1	viii-2	viii-3
重合体(A)			
ポリオルガノシロキサン	C	-	-
ポリオルガノシロキサンの使用量 (n-ブチルリチウム1モルに対するモル比)	0.03	-	-
シラン化合物の使用量 (n-ブチルリチウム1モルに対するモル比)	-	-	0.3
重合体(B)			
反応化合物	-	NPP, SnCl <sub>4</sub>	-
共役ジエン系ゴム	viii-1	viii-2	viii-3
反応前のピーク分子量	250000	240000	250000
重量平均分子量	440000	400000	410000
重合体(A)の重量平均分子量	920000	-	800000
重合体(B)の重量平均分子量	-	400000	-
ステレン単位量(%)	17	21	17
ビニル結合含有量(%)	45	63	45
3分岐の重合体量(%)	13	-	22
4分岐以上の重合体量(%)	8	-	10
3分岐以上の重合体(重合体(A))量(%)	21	-	32

**【0123】**

【表 6】

	実施例	比較例
	4	5
共役ジエン系ゴム組成物	VIII	IX
ゴム組成物の特性		
未架橋ゴムの加工性 (点)	5	5
低発熱性 (指数)	86	100
ウェットグリップ性 (指数)	108	100
耐摩耗性 (指数)	111	100
引張強度特性 (指数)	115	100

## 【0124】

注: ゴム組成物VIII中のゴム成分は、共役ジエン系ゴムviii-1  
 +共役ジエン系ゴムviii-2 +天然ゴム  
 ゴム組成物IX中のゴム成分は、共役ジエン系ゴムviii-2  
 +共役ジエン系ゴムviii-3 +天然ゴム

## 【0125】

## 実施例 5

(共役ジエン系ゴムx-1の製造)

攪拌機付きオートクレープに、シクロヘキサン4000g、スチレン270g、1, 3-ブタジエン300g、イソプレン30gおよびテトラメチルエチレンジアミン2.9ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを、重合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として5.7ミリモル加え、45℃で重合を開始した。重合を開始してから20分経過後、スチレン80gと1, 3-ブタジエン320gの混合物を60分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は65℃であった。

連続添加終了後、さらに60分間重合反応を継続し、イソプレン8gを添加し、10分間反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、実施例1と同様にゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料を得た。

## 【0126】

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、使用したn-ブチルリチウムの0.02倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサンDを10%キシレン溶液の状態に添加し、30分間反応させた後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムx-1を含有する重合溶液を得た。共役ジエン系ゴムx-1の分析結果を表7に示す。

ゴム分100部に対して、老化防止剤として、イルガノックス1520 0.14部およびプロセスオイル (Enerthene1849A) 37.5部を上記の重合溶液に添加した後、スチームストリッピングにより、重合溶媒を除去し、60℃で24時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴムx-1を得た。

## 【0127】

(共役ジエン系ゴムx-2の製造)

攪拌機付きオートクレープに、シクロヘキサン4000g、テトラメチルエチレンジアミン8.6ミリモルおよびn-ブチルリチウムを重合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として29.0ミリモルを仕込んだ後、スチレン350g、1, 3-ブタジエン650gを90分間かけて連続的に添加した。45℃で重合を開始し、重合反応中の最高温度は50℃であった。

連続添加終了後、さらに30分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、実施例1と同様にゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料を得た。

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、使用したn-ブチルリチウムの0.008

倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサンCを10%キシレン溶液の状態で添加し、15分間反応させた後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの1.5倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムx-2を含有する重合溶液を得た。共役ジエン系ゴムx-1と同様に、共役ジエン系ゴムx-2を分析した結果を表7に示す。

#### 【0128】

(共役ジエン系ゴムx-3の製造)

攪拌機付きオートクレープに、シクロヘキサン4000g、1,3-ブタジエン500gおよびテトラメチルエチレンジアミン0.2ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを、重合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として8.9ミリモル加え、50℃で重合を開始した。重合を開始してから20分経過後、1,3-ブタジエン500gの混合物を30分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は80℃であった。

連続添加終了後、さらに20分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、20%シクロヘキサン溶液とした四塩化錫を0.7ミリモル加え、15分間反応させた。次いで10%キシレン溶液としたN-メチル-ε-カプロラクタム(NMC)を4.5ミリモル加え、15分間反応させた後、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムx-3を含有する重合溶液を得た。

得られた重合溶液から、実施例1と同様の操作を行って、固形状の共役ジエン系ゴムx-3を得た。結果を表7に示す。

#### 【0129】

(共役ジエン系ゴム組成物Xの調製)

容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、110部の固形状共役ジエン系ゴムx-1と27.5部の乳化重合SBR(Nipol 1712、日本ゼオン社製)を30秒素練りし、次いでシリカ(Zeosil 165GR、ローディア社製)55部とシランカップリング剤(Si69)6.8部を添加して、110℃を開始温度として1.5分間混練後、プロセスオイル(Enerthene 1849A)12.5部、シリカ(Zeosil 165GR)30.7部、酸化亜鉛2部、ステアリン酸2部、および老化防止剤(ノクラック6C)2部を添加し、さらに2分間混練し、ミキサーからゴム混練物(x-a)を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は150℃であった。

#### 【0130】

別途、容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、67部の共役ジエン系ゴムx-3と45.5部の乳化重合SBR(Nipol 1712)を30秒素練りし、次いでカーボンブラック(シースト7HM)66.7部、プロセスオイル(Enerthene 1849A)4部、酸化亜鉛5部、ステアリン酸2部、および老化防止剤(ノクラック6C)2部を添加し、110℃を開始温度として2.5分間混練し、ミキサーからゴム混練物(x-b)を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は150℃であった。

ゴム混練物を、室温まで冷却した後、ゴム混練物(x-a)174部とゴム混練物(x-b)57.7部をブラベンダータイプミキサー中で、110℃を開始温度として2分間混練した後、ミキサーからゴム混練物(x-c)を排出させた。

#### 【0131】

50℃のオープンロールで、上記の混練物(x-c)と、硫黄1.5部および架橋促進剤(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1.7部とジフェニルグアニジン1.5部の混合物)とを混練した後、シート状のゴム組成物Xを取り出した。未架橋ゴム組成物Xの加工性を評価し、表8に示す。

未架橋ゴム組成物Xを、160℃で30分間プレス架橋して試験片を作製し、低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度の測定を行なった。結果を、表8に、比較例6を100とする指数で示す。

#### 【0132】

#### 実施例6

(共役ジエン系ゴム組成物XIの調製)

共役ジエン系ゴムx-1を含有する重合体溶液および共役ジエン系ゴムx-2を含有する重合体溶液を、共役ジエン系ゴムx-1とx-2がそれぞれ4:1となるように、30分間、混合、攪拌し、重合体溶液を得た。得られたゴム分100部に対して、老化防止剤として、イルガノックス1520 0.11部およびプロセスオイル (Enerthane 1849A) 12.5部を上記の重合溶液に添加した後、スチームストリッピングにより、重合溶媒を除去し、60℃で24時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴム組成物XIを得た。

【0133】

(共役ジエン系ゴム組成物XIIの調製)

固形状の共役ジエン系ゴムx-1に代えて共役ジエン系ゴム組成物XIを用いた他は、実施例5と同様に混練し、共役ジエン系ゴム組成物XIIを調製した。共役ジエン系ゴム組成物XIIの評価結果を表8に示す。

【0134】

比較例6

(共役ジエン系ゴムx-4の製造)

ポリオルガノシロキサンに代えて、テトラメトキシシランとし、その添加比率を0.3倍モルとした他は、共役ジエン系ゴムx-1の製造条件と同様に行ない、共役ジエン系ゴムx-4を得た。固体状の共役ジエン系ゴムx-1と同様に行ない、固体状の共役ジエン系ゴムx-4を得た。

【0135】

(共役ジエン系ゴム組成物XIIIの調製)

共役ジエン系ゴムx-1に代えて固体状共役ジエン系ゴムx-4を用い、共役ジエン系ゴムx-3に代えてローシスーポリブタジエンゴム (Nipol BR1242、日本ゼオン社製) を用いた他は、実施例5と同様に混練し、共役ジエン系ゴム組成物XIIIを調製した。共役ジエン系ゴム組成物XIIIの評価結果を表8に示す。

【0136】

【表 7】

	製造例			
	x-1	x-2	x-3	x-4
重合体 (A)				
ポリオルガノシロキサン	D	C	-	-
ポリオルガノシロキサンの使用量 (n-ブチルリチウム 1 モルに対するモル比)	0.02	0.008	-	-
シラン化合物の使用量 (n-ブチルリチウム 1 モルに対するモル比)	-	-	-	0.3
重合体 (B)				
反応化合物	-	-	NMC, SnCl <sub>4</sub>	-
共役ジエン系ゴム	x-1	x-2	x-3	x-4
反応前のピーク分子量	400000	60000	250000	400000
重量平均分子量	960000	140000	410000	730000
重合体 (A) の重量平均分子量	1390000	240000	-	1250000
重合体 (B) の重量平均分子量	-	-	410000	-
ステレン単位量 (%)	35	35	0	35
ビニル結合含有量 (%)	40	40	12	40
3 分岐の重合体量 (%)	21	18	-	20
4 分岐以上の重合体量 (%)	17	10	-	5
3 分岐以上の重合体 (重合体 (A)) 量 (%)	37	28	-	25

【0137】

【表 8】

	実施例	実施例	比較例
	5	6	6
共役ジエン系ゴム組成物	X	X II	X III
ゴム組成物の特性			
未架橋ゴムの加工性 (点)	5	5	4
低発熱性 (指数)	86	73	100
ウェットグリップ性 (指数)	115	120	100
耐摩耗性 (指数)	112	126	100
引張強度特性 (指数)	107	118	100

【0138】

注: ゴム組成物 X 中のゴム成分は、共役ジエン系ゴム x-1 + 共役ジエン系ゴム x-3

+ SBR

ゴム組成物 XII 中のゴム成分は、共役ジエン系ゴム組成物 XI (共役ジエン系ゴム x-

1

+ 共役ジエン系ゴム x-2) + 共役ジエン系ゴム x-3 + SBR

ゴム組成物 XIII 中のゴム成分は、共役ジエン系ゴム x-4 + ローシス・ポリブタジ  
エン

ゴム + SBR

【0139】

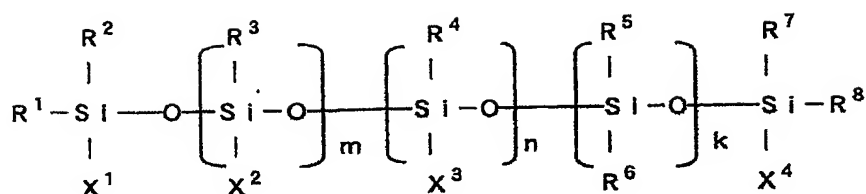
なお、上記実施例および一部の比較例で用いたポリオルガノシロキサン A~D としては、前記一般式 (1) (反応前のもの) において、それぞれ以下に示す構造の化合物を用い

出証特 2004-3094849

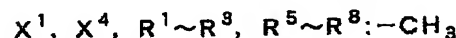
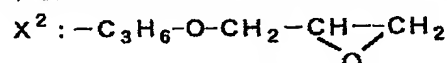
た。

【0140】

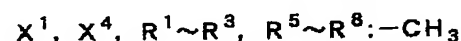
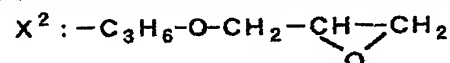
【化9】



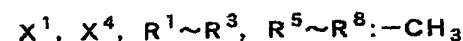
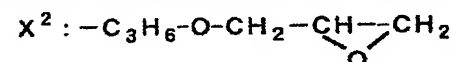
ポリオルガノシロキサン A (m=80, n=0, k=120)



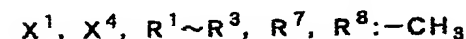
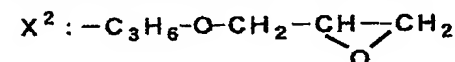
ポリオルガノシロキサン B (m=60, n=0, k=30)



ポリオルガノシロキサン C (m=40, n=0, k=80)



ポリオルガノシロキサン D (m=60, n=0, k=0)



【0141】

上記実施例から、以下のようなことがわかる。表1、表2において、

比較例1：ポリオルガノシロキサンAを多量に添加して得られた共役ジエン系ゴム組成物IIIは、3分枝以上の重合体の量が極めて少なく、未架橋ゴム組成物の加工性、および架橋ゴムの低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張り強度に劣る。

比較例2：官能基含有化合物(EAB)を反応させず、かつポリオルガノシロキサンに代えてテトラメトキシシランを反応させた場合は、3分枝以上の重合体を相当量含むものの、未架橋ゴム組成物の加工性、および架橋ゴムの低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性は著しく劣る。

比較例3：官能基含有化合物(EAB)に代えてメタノールを用いた場合は、3分枝以上の重合体が多量に生成するものの、未架橋ゴム組成物の加工性は良好であるが、架橋ゴムの低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張り強度に劣る。

【0142】

これらの比較例に比べ、本発明で規定する範囲内で製造し、3分岐以上の重合体を多量に含む実施例1、2の共役ジエン系ゴム組成物は、未架橋ゴム組成物の加工性に優れ、か

つ、架橋ゴムは低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れている。

ポリオルガノシロキサンと官能基含有化合物（NMP、NPP、NMC、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_5$ ）とをそれぞれ別個に反応させた共役ジエン重合体をブレンドすることによっても、加工性に優れた未架橋ゴム組成物、および低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れた架橋ゴム組成物が得られる（実施例 3 と比較例 4 との比較（表 3、表 4）；実施例 4 と比較例 5 との比較（表 5、表 6）；実施例 5、6 と比較例 6 との比較（表 7、表 8））。

【産業上の利用可能性】

【0143】

本発明のゴム組成物は、シリカを配合したときに優れた加工性を示し、そのゴム架橋物は、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れている。

従って、そのゴム架橋物は、その特性を生かす各種用途、例えばトレッド、カーカス、サイドウォール、インナーライナー、ビード部などのタイヤ各部位への利用、またはホース、窓枠、ベルト、靴底、防振ゴム、自動車部品などのゴム製品への利用、さらには耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂などの樹脂強化ゴムとして利用できる。特に低燃費タイヤのトレッド用材料として好適である。

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** シリカを配合したときに加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られ、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れるゴム架橋物を与え得る共役ジエン系ゴム組成物、およびその製造方法を提供する。

**【解決手段】** 3以上の共役ジエン系重合体鎖が特定のポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している共役ジエン系ゴム（A）5～95重量%、および、分子内に特定の官能基を有する化合物と反応した共役ジエン系ゴム（B）95～5重量%を含む共役ジエン系ゴム組成物。

**【選択図】** なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-308391
受付番号	50301443451
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 9月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 9月 1日

特願 2003-308391

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏 名	日本ゼオン株式会社